

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11147967  
PUBLICATION DATE : 02-06-99

APPLICATION DATE : 14-11-97  
APPLICATION NUMBER : 09313631

APPLICANT : UBE IND LTD;

INVENTOR : ASANO YUKIHIKO;

INT.CL. : C08J 9/06 C08K 5/54 C08K 7/02 C08L 23/00 //(C08L 23/00 , C08L 21:00 )

TITLE : FORMABLE POLYAMIDE-FIBER-REINFORCED POLYOLEFIN COMPOSITION AND ITS PREPARATION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a foamable polyamide-fiber-reinforced polyolefin compsn. which gives a foam having uniform cell sizes, high compression strength, and high compression modulus by compounding a polyolefin, a rubbery polymer, polyamide fibers, a crosslinker, and a blowing agent.

SOLUTION: This compsn. comprises 99-65 wt.% polyolefin, 0.5-12 wt.% rubbery polymer, 0.5-23 wt.% polyamide fibers, a crosslinker, and a blowing agent. Pref., the polyamide fibers have an average diameter of 1  $\mu$ m or lower and an aspect ratio of 20-1,000. Esp. pref. examples of the polyamide used are nylon 6, nylon 66, nylon 12, and a nylon 6/nylon 66 copolymer, and the mol.wt. in the range of 10,000-200,000 is pref. Esp. pref. polyolefins are LDPE, HDPE, LLDPE, PP, EVA or the like. An epoxy-modified or maleinized rubbery polymer is esp. pref. The presence of a silane coupling agent and an org. peroxide is also important.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-147967

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月2日

|                           |       |               |       |
|---------------------------|-------|---------------|-------|
| (51) Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号  | F I           |       |
| C 0 8 J 9/06              | C E S | C 0 8 J 9/06  | C E S |
| C 0 8 K 5/54              |       | C 0 8 K 5/54  |       |
|                           |       | 7/02          |       |
| C 0 8 L 23/00             |       | C 0 8 L 23/00 |       |
| // (C 0 8 L 23/00         |       |               |       |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-313631

(22) 出願日 平成9年(1997)11月14日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 山本 新治

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所

(72) 発明者 坂本 充也

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所

(72) 発明者 浅野 之彦

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所

(54) 【発明の名称】 ポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡性組成物とその

の製法

(57) 【要約】

【課題】 ポリアミド繊維強化された架橋型ポリオレフィン系発泡体を提供することを目的とする。

【解決手段】 (A) ポリオレフィン99～65重量%、(B) ゴム状ポリマー0.5～12重量%、(C) ポリアミド繊維0.5～23重量%、(D) 架橋剤及び(E) 発泡剤からなるポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡性組成物とその製法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記(A)～(E)成分：

(A) ポリオレフィン 99～65重量%，(B) ゴム状ポリマー0.5～12重量%，(C) ポリアミド繊維0.5～23重量%，(D) 架橋剤及び、(E) 発泡剤からなるポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡性組成物。

【請求項2】ポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡性組成物中に(C)ポリアミド繊維が分散してその平均繊維径が1 $\mu$ m以下である請求項1記載のポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡性組成物。

【請求項3】(A)ポリオレフィンと(B)ゴム状ポリマーを溶融混練したマトリックスに(C)ポリアミドを溶融混練して押出し、ポリアミドの融点以下の温度で延伸又は圧延して(C)ポリアミドを微細な繊維として分散させて、(D)架橋剤及び(E)発泡剤を添加する請求項1記載のポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡性組成物の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオレフィンとゴム状ポリマーからなり、ポリアミド繊維で強化された気泡径が均一で微細で、永久歪みが小さく圧縮弾性率が高く特に高温弾性率が高いポリオレフィンゴム系発泡性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン発泡体はポリエチレン系樹脂とポリプロピレン系樹脂と架橋剤・発泡剤を混練し発泡温度以下で押出したものを電子線で架橋して塩浴などで発泡温度以上に加熱して発泡シートする方法(特開昭57-202325号公報)、ポリエチレン系樹脂を架橋剤・発泡剤を混練したものを金型に充填して加熱・加圧状態で架橋剤・発泡剤を完全に分解してその後発泡剤を除圧して所定の密度に膨張させる方法及び金型に充填して加熱・加圧して1次膨張させその後常圧で加熱し2次膨張させて所定の密度に膨張させてブロック発泡体を得る方法(特開平5-212811号公報)が知られている。

【0003】特開平7-238189号公報及び特開平9-59431号公報でポリオレフィンとゴム状ポリマーをマトリックスとして熱可塑性性ポリアミド繊維を微細な繊維として分散させた組成物を開示している。これらをゴムと配合すると機械的性質を向上させることが可能である。

【0004】発泡用ポリオレフィン充填剤なしで使われることが多く圧縮強度や圧縮弾性率の高いものが得られない。圧縮弾性率を高めるために例えばガラス繊維を充填すると均一な気泡の形成は困難であり、均一な機械特性も得られなかった。またガラス繊維を充填すると発泡体の密度が大きくなってしまふこともあった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題を解決して微細なナイロン繊維をポリオレフィン-ゴムマトリックス中に分散させることにより、気泡の大きさが均一で圧縮強度や圧縮弾性率の高いものが得られ更に独立気泡を形成することにより回復歪みが高く、均一な機械特性の発泡体密度を大きくすることなく、ポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡性組成物を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(A)ポリオレフィン99～65重量%，(B)ゴム状ポリマー0.5～12重量%，(C)ポリアミド繊維0.5～23重量%，(D)架橋剤及び(E)発泡剤からなるポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡性組成物が提供される。そして、ポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡性組成物中に(C)ポリアミド繊維が分散しその平均繊維径が1 $\mu$ m以下である。更に(A)ポリオレフィンと(B)ゴム状ポリマーを溶融混練したマトリックスに(C)ポリアミドを溶融混練して押出し、(C)ポリアミドの融点以下の温度で延伸又は圧延して(C)ポリアミドを微細な繊維として分散して、(D)架橋剤及び(E)発泡剤を添加するポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡性組成物の製法が提供される。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明のポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡性組成物及びその製法について具体的に説明する。ポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡性組成物は(A)ポリオレフィン、(B)ゴム状ポリマー、(C)ポリアミド繊維、(D)架橋剤及び(E)発泡剤成分からなる。(A)ポリオレフィン成分から説明する。(A)成分はポリオレフィンであって、融点が80～250℃の範囲のものが好ましい。又、50℃以上、特に好ましくは50～200℃のビカット軟化点を有するものも用いられる。このような好適な例としては炭素数2～8のオレフィンの単独重合体や共重合体、及び炭素数2～8のオレフィンとスチレンやクロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物との共重合体、炭素数2～8のオレフィンと酢酸ビニルとの共重合体、炭素数2～8のオレフィンとアクリル酸あるいはアクリル酸エステルとの共重合体、炭素数2～8のオレフィンとメタアクリル酸あるいはそのエステルとの共重合体、及び炭素数2～8のオレフィンとビニルシラン化合物との共重合体が好ましく用いられるものとして挙げられる。

【0008】具体例としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、ポリヘキセン-1、エチ

レン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・アクリル酸プロピル共重合体、エチレン・アクリル酸ブチル共重合体、エチレン・アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン・アクリル酸ヒドロキシエチル共重合体、エチレン・ビニルトリメトキシシラン共重合体、エチレン・ビニルトリオキシシラン共重合体、エチレン・ビニルシラン共重合体、エチレン・スチレン共重合体、及びプロピレン・スチレン共重合体などがある。又、塩素化ポリエチレンや臭素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレンなどのハロゲン化ポリオレフィンも好ましく用いられる。

【0009】これら(A)成分のポリオレフィンのなかで特に好ましいものとしては、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、ポリプロピレン(PP)、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン・アクリル酸エチル共重合体(EEA)、及びエチレン・ビニルアルコール共重合体が挙げられ、中でも、メルトフローインデックス(MFI)が0.2~50g/10分の範囲のものが最も好ましいものとして挙げられる。これらを1種のみ用いてもよく、2種以上を組合わせて用いてもよい。

【0010】(B)成分はゴム状ポリマーであってガラス転移温度が0℃以下のもの、好ましくはガラス転移温度が-20℃以下のものである。このようなものとしては、天然ゴム、イソプレングム、ブタジエングム、クロロプレングム、スチレン-ブタジエングム、アクリロニトリル-ブタジエングム、ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、アクリロニトリル-クロロプレングム、アクリロニトリル-イソプレングム、アクリレート-ブタジエングム、ビニルピリジン-スチレン-ブタジエングム、スチレン-クロロプレングム、スチレン-イソプレングム、カルボキシシル化スチレン-ブタジエングム、カルボキシシル化アクリロニトリル-ブタジエングム、スチレン-ブタジエンブロックコポリマー、スチレン-イソプレンブロックコポリマー、カルボキシシル化スチレン-ブタジエンブロックコポリマー、カルボキシシル化スチレン-イソプレンブロックコポリマーなどのジエン系ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン三元コポリマー、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニルコポリマーなどのポリオレフィン系ゴム、アクリルゴム、エチレン-アクリルゴム、ポリ塩化三フッ素化エチレン、フッ素化ゴム、水素化アクリロニトリル-ブタジエングムなどのポリメチレン型の主鎖を持つゴム、エビクロルヒドリンゴム(単独ポリマー及びコポリマー)、ポリフェニルメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン、ポリメチル

エチルシロキサンなどのシリコーンゴム、ニトロソゴム、ポリエステルウレタン、ポリエーテルウレタンなどの主鎖に炭素元素、窒素元素及び酸素元素を有するゴムなどが挙げられる。またこれらのゴムのエポキシ変性あるいはマレイン酸変性したものが好ましく用いられる。

【0011】(C)成分は主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリアミド(以下、ポリアミド)からなる繊維であり、融点135~350℃の範囲のものが用いられ、しかも(A)成分のポリオレフィンの融点より高いものであり、中でも融点160~265℃の範囲のものが好ましい。押出し及び延伸によって強靱な繊維を与えるポリアミドが好ましいものとして挙げられる。

【0012】ポリアミドの具体例としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6-ナイロン66共重合体、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン46、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、キシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとピメリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとスペリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとアゼライン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとセバシン酸との重縮合体、テトラメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ドデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、テトラメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、及びドデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体などが挙げられる。

【0013】これらのポリアミドの内、特に好ましい具体例としては、ナイロン6(PA6)、ナイロン66(PA66)、ナイロン12(PA12)、ナイロン6-ナイロン66共重合体などが挙げられる。これらの1種又は2種以上でもよい。これらのポリアミドは、10,000~200,000の範囲の分子量を有していることが好ましい。

【0014】ポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡性組成物の製法について説明する。(A)成分と(B)成分を熔融混練してマトリックスを調整する。このマトリックスは(A)成分中に(B)成分が島状に分散した構造を採ってもよいし、逆に(A)成分が(B)成分中に島状に分散した構造を採ってもよい。そして(A)成分と(B)成分が界面で互いに結合していることが好ましい。そのためには(A)成分と(B)成分を熔融混練

してマトリックスを調整する時にシランカップリング剤を存在させることが重要である。シランカップリング剤の持つアルコキシ基、塩素やビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基、アミノ基、メルカプト基などの有機官能基が界面に介在して(A)成分と(B)成分を結合させる橋渡しの役割をする。(A)成分と(B)成分が結合したマトリックスに(C)成分を溶融混練して押出し、(C)成分の融点以下の温度で延伸又は圧延して微細な繊維として分散させると共にシランカップリング剤を介在して(A)成分、(B)成分及び(C)成分が相互に結合したポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡性組成物が得られることになる。これを使いやすい形態のペレットや糸、テープなどとして使用する。

【0015】マトリックス中に添加するシランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセチルシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルエチルジメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルエチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-[N-(β-メタクリロキシエチル)-N,N-ジメチルアンモニウム(クロライド)]プロピルメトキシシラン、及びスチリルジアミノシランなどが挙げられる。

【0016】シランカップリング剤は、(A)成分100重量部に対し0.1~2.0重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは0.1~1.0重量部の範囲である。シランカップリング剤の量が0.1重量部よりも少ないと、(A)成分及び(B)成分との間に強固な結合が形成されず、強度の高い組成物が得られず、強度の低い組成物しか得られない。シランカップリング剤の量が2.0重量部よりも多いと弾性率に優れた組成物が得られない。

【0017】シランカップリング剤を用いる場合は、有機過酸化物を併用できる。有機過酸化物を併用することにより(A)成分の分子鎖にラジカルが形成されシランカップリング剤と反応することにより(A)成分とシランカップリング剤の反応は促進されるからである。有機過酸化物の使用量は(A)成分100重量部に対して

0.01~1.0重量部である。有機過酸化物としては、1分間の半減期温度が(A)成分の融点或いは(C)成分の融点のいずれか高い方と同じ温度ないし、この温度より30℃程高い温度範囲であるものが好ましく用いられる。具体的には1分間の半減期温度が80~260℃程度のものが好ましく用いられる。

【0018】有機過酸化物の具体例としては、ジ-α-クミルパーオキサイド、1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2,2-ジ-tert-ブチルパーオキシブタン、n-ブチル-4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシバレリネート、2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキサン)プロパン、2,2,4-トリメチルペンチルパーオキシネオデカネート、α-クミルパーオキシネオデカネート、tert-ブチルパーオキシネオヘキサネート、tert-ブチルパーオキシビバレート、tert-ブチルパーオキシアセート、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソフタレートなどが挙げられる。

【0019】(A)成分、(B)成分、(C)成分の割合は(A)成分は97~65重量%、(B)成分は0.5~12重量%、(C)成分は0.5~23重量%である。(A)成分の割合が97重量%を超えると圧縮弾性率が低下し永久歪みが大きくなるし、(A)成分が65重量%より少ないと発泡が不均一になり正常な発泡体を得られない。一方(B)成分の割合が0.5重量%より少ないと発泡体の柔軟性が充分でないし、(B)成分の割合が12重量%を超えると発泡体の弾性率が低下する。また、(C)成分の割合が0.5重量%より少ないと発泡体の弾性率が低下し繊維強化効果が発現しない。

(C)成分の割合が23重量%を超えると繊維の分散性が低下して気泡が不均一になり、本願発明の目的を達成できないので好ましくない。(C)成分の繊維は、平均繊維径が1μm以下であることが好ましい。アスペクト比(繊維長/繊維径の比)は20以上であり1,000以下であることが補強性がある分散し易いので好ましい。そして、(A)成分は(B)成分及び(C)成分とは界面で結合している。

【0020】上述の溶融混練は樹脂やゴムの混練に通常用いられている装置で行うことができる。このような装置としては、バンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルーダー、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機などが用いられる。これらの装置の中では短時間で且つ連続的に溶融混練が行える点で二軸混練機が最も好ましい。

【0021】(D)成分として架橋剤が使用される。上記(A)成分であるポリオレフィンの流動開始以上の分解温度を有するものであって、加熱により分解されて遊離ラジカルを発生して分子間に架橋結合させるラジカル

発生剤である有機過酸化物である。具体的には上述の有機過酸化物と同様である。ポリプロピレン系ポリオレフィンを使用する場合には架橋助剤としてジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、シランカップリング剤、ウレタンアクリレートなども添加することができる。架橋剤の使用量は(A)、(B)及び(C)成分の合計100重量部に対して架橋剤は0.1~2重量部である。好ましくは0.1~1重量部である。0.1重量部より少ないと架橋が不十分で発泡時気泡が破れる。2重量部を越えると架橋度が高くなり過ぎて発泡ができない。

【0022】(E)成分は発泡剤である。ポリオレフィンの流動開始温度以上の分解温度を有するものである。例えばアゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、N, N'-ジニトロペンタメチレンテトラミン、p-トルエンスルホンヒドラジン、p, p'-オキシビス(ベンゼンスルホヒドラジド)などである。このうちアゾジカルボンアミドが好ましく使用される。必要に応じて発泡状態をコントロールするためサルチル酸やフタル酸、尿素系組成物、酸化亜鉛、酸化鉛、低級又は高級脂肪酸やその金属塩などの発泡助剤も使用される。

(E)成分の発泡剤の使用量は(A)、(B)及び(C)成分の合計100重量部に対して2~15重量部、好ましくは3~10重量部である。2重量部より少ないと発泡が不十分であり5倍以上の発泡倍率が得られない。15重量部を越えると連続気泡ができたり気泡が破れてしまう。

【0023】次に本発明のポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡性組成物の製法について工程別に説明する。以下の工程から製造される。

(1) (A)成分のポリオレフィンと(B)成分のゴム状ポリマーをシランカップリング剤と共に熔融・混練してマトリックスを調整する工程；

(2) 上記熔融混練マトリックスにポリアミドを熔融混練する工程；

(3) 上記熔融混練物をノズルより押出して延伸又は圧延してマトリックス中に(C)ポリアミド繊維を製造する工程；

(4) 得られた(A)-(B)-(C)系組成物として、更に(A)成分のポリオレフィンを追加して(又は追加しないでもよい)、と(D)架橋剤(E)発泡剤を加えて(C)成分のポリアミド繊維の融点以下で混練して架橋・発泡させて冷却する工程；によりポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡性組成物が製造される。

【0024】(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)成分の各々を熔融混練する工程は上記に述べた通りの割合で行われ、この熔融混練も樹脂やゴムの混練に通常用いられている装置で行うことができる。

【0025】以下各製造工程を説明する。

(1) (A)成分のポリオレフィンと(B)成分のゴム

状ポリマーをシランカップリング剤と共に熔融・混練してマトリックスを調整する工程では、(A)成分と

(B)成分が熔融する温度で行う。具体的には熔融温度より高い温度で(C)成分の熔融温度より低い温度で行われる。即ち(A)成分のポリオレフィンの融点より10℃以上高い温度で行われる。この時には上記の通りシランカップリング剤を存在させると(A)成分と

(B)成分はシランカップリング剤を介して相互に結合してマトリックスを形成する。通常熔融・混練する温度は120~200℃である。

【0026】(2) 上記熔融混練マトリックスにポリアミドを熔融混練する工程では(C)成分のポリアミドの融点以上の温度でポリアミドを熔融混練する。具体的には熔融温度より高い温度で行われる。即ち(C)成分のポリアミドの融点より10℃以上高い温度で行われる。そうすることにより(C)成分はマトリックス中に均一に分散する。そして押出される。(3) 押出ノズル(紡糸口金、或いはインフレーションダイ又はTダイ)より押出され延伸又は圧延してマトリックス中に(C)ポリアミド繊維を製造する工程では熔融混練物を(C)成分のポリアミドの融点以下の温度に冷却して延伸又は圧延する。延伸又は圧延することによってマトリックス中に微分散した(C)ポリアミドは繊維状に変形して強固な繊維となり補強効果を発現する。均一に分散した微細な繊維は(C)成分の70重量%以上、好ましくは80重量%以上、特に好ましくは90重量%以上が微細な繊維として分散している。

【0027】(4) 得られた(A)-(B)-(C)系組成物として、更に(A)成分のポリオレフィンを追加して(追加しないでもよい)、(D)架橋剤と(E)発泡剤を加えて(C)成分のポリアミド繊維の融点以下で混練して架橋・発泡させて冷却する工程は、目的に合わせたポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡性組成物を得るために更に(A)成分のポリオレフィンを(1)工程と同様にして追加するか又は追加しないで、そのまま(D)架橋剤と(E)発泡剤を加えてポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡性組成物が製造される。架橋剤、発泡剤及び発泡助剤の添加は(A)成分と(B)成分の熔融混練温度で行う。具体的には(A)成分の熔融する温度より10℃高い温度であり、(C)成分の熔融する温度より低い温度で、具体的には120~200℃である。上記の熔融物を押出し希望する成形物ににして架橋・発泡して冷却する。即ちフィルムの場合はTダイの装備した押出機により架橋・発泡しない温度100~160℃でフィルム状に押出し1~50Mradの線量の電子線を照射し架橋し、架橋シートを塩浴上で加熱して発泡させる。その後、冷却して発泡シートを得る。ブロック発泡体場合には加圧下に加熱して1次膨張させた後この発泡体を常圧で加熱して2次膨張させて希望する密度のブロック発泡体とする。即ち混練物を1次金型

に充填して50kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかける。この圧力未満では発泡倍率にもよるが10倍発泡させた場合には金型より発泡体漏れして1次発泡品の変形原因となり製品化率の低下になる。2次発泡は常圧下で行われる。1次発泡率は最終発泡体の全発泡率に対して7分の1以下である。これ以上であると2次発泡での発泡が不十分となり気泡サイズの向上が図れなくなる。このような発泡率を得る手段としては1次発泡の加熱温度を120~150℃、好ましくは130~145℃程度の比較的低い温度に設定するのが好ましい。加熱時間は目的とする1次発泡倍率により任意に選定できる。2次発泡での加熱温度は発泡剤を完全に分解し発泡させ、通常は160~190℃であり、その加熱時間は通常20~60分程度である。

【0028】本発明のポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡性組成物には、このほかカーボンブラック、ホワイトカーボン、活性炭酸カルシウム、超微粒子珪酸マグネシウム、ハイスチレン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変成メラミン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油樹脂などの補助剤、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレイ、亜鉛華、珪草土、再生ゴム、粉末ゴム、エボナイト粉など各種の充填剤、アミン・アルデヒド類、アミン・ケトン類、アミン類、フェノール類、イミダゾール類、含硫黄酸化防止剤、含燐系酸化防止剤などの安定剤、及び各種顔料を含んでいてもよい。

【0029】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明についてより具体的に説明するが本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。実施例及び比較例において、ポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡体組成物の物性は以下のようにして測定した。

繊維形状：；形態・分散性と平均繊維径：ポリアミド繊維強化樹脂組成物をトルエンに溶解して繊維分を取り出し洗浄した後走査型電子顕微鏡で観察し、微細な繊維で分散している場合は分散性良好、微細な繊維で分散していない場合は分散性不良で評価した。分散性良好な場合は、分散した微細繊維200本について、上記の走査型電子顕微鏡で繊維径を測定し、その平均を求めて平均繊維径とした。

見掛密度：；JIS K6767に準じて発泡体を10cm×10cm角に切り出し重さと厚さを測定し、この重さを体積で割って単位体積当たりの重量(g/cm<sup>3</sup>)で示した。

発泡倍率：；発泡体の見掛密度の逆数をもって示される値であり、発泡体を10cm×10cm角に切り出し重さと厚さを測定し、この体積を重さで割って単位重量当たりの体積(cm<sup>3</sup>/g)で示した。

破損割合：；二次成形により主に成形体の角が全体を1として割れているものの割合で示した。

引張強度・伸び：JIS K6767に準じて温度23

℃、引張速度500mm/minで引張り、引張強度、及び伸びを求めた。

25%圧縮弾性率：；JIS K6767に準じて5cm(長さ；L)×5cm(幅；W)×2.5cm(厚さ)の直方体とし、シートの場合は積み重ねて2.5cmの厚さにして10mm/min.の速度で始めの25%だけ圧縮して停止し20秒後の荷重(kgf)を測り、次式で25%圧縮率(H)を求めた。

$$H = P / WL$$

圧縮永久歪み：；JIS K6767に準じて5cm×5cm角のサンプルを厚さ約25mmになるように重ね、全厚さ $t_0$ の25%圧縮歪みを与えた状態で22時間放置する。その後圧縮歪みを開放して室温で24時間放置した後の厚さ $t_1$ を測定して次式に従って圧縮永久歪みSを算出した。

$$S(\%) = 100 \times (t_1 - t_0) / t_0$$

高温圧縮弾性率：；170℃でパッド材を射出成形したときの射出成形性でエンボス加工したポリ塩化ビニル表皮材と接着した発泡シート材の気泡のつぶれ具合で判定した。

【0030】〔参考例1〕(A)成分として低密度ポリエチレン(宇部興産社製、F522、融点110℃、MFI=5.0)40重量部(40重量%)に(B)成分としてEPDM(日本合成ゴム社製、EP22)40重量部(40重量%)を用いシランカップリング剤としてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.5重量部と過酸化剤のn-ブチル-4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシバレリネート0.1重量部を150℃に設定したバンバリーミキサー(1.7リットル)で溶融混練して180℃でダンプ後ベレタイズした。このベレット80重量部と(C)成分としてナイロン6(宇部興産社製、宇部ナイロン1022B、融点215~220℃、分子量22,000)20重量部(20重量%)を235℃に設定して3mmφのダイスを付けた二軸押出機で紐状に押し出しドラフト比10を掛けて室温で引き取りベレタイザーでベレット化してポリアミド繊維強化樹脂組成物を得た。得られたベレットを熱トルエンで抽出した残分として繊維を取り出して走査型電子顕微鏡で観察すると平均繊維径が0.4μmの微細な繊維状であった。結果を表1に示した。

【0031】〔参考例2〕(A)成分として低密度ポリエチレン(宇部興産社製、L719、融点107℃、MFI=7.0)20重量部(20重量%)とポリプロピレン(グランドポリマー社製、J105W、融点166℃、MFI=5.0)20重量部(20重量%)を用いて(B)成分としてEPDM(日本合成ゴム社製、EP22)40重量部(40重量%)を用いシランカップリング剤としてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.5重量部と過酸化剤のn-ブチル-4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシバレリネート0.1重量



部を150℃に設定したバンバリーミキサー（1.7リットル）で熔融混練して220℃でダンプ後ペレタイズした。このペレット80重量部と（C）成分としてナイロン6（宇部興産社製、宇部ナイロン1022B、融点215～220℃、分子量22,000）20重量部（20重量%）を235℃に設定して3mmφのダイスを付けた二軸押出機で紐状に押し出しドラフト比10を掛けて室温で引き取りペレタイザーでペレット化した。

得られたポリアミド繊維強化樹脂組成物のペレットを熱トルエンで抽出して繊維を取り出して不溶分を走査型電子顕微鏡で観察すると平均繊維径が0.6μmの微細な繊維状であった。結果を表1に示した。

【0032】〔実施例1～3〕（A）成分として低密度ポリエチレン（宇部興産社製、B128、融点112℃、MFI=1.0）と（A）-（B）-（C）系組成物として参考例1で得られたポリアミド繊維強化樹脂組成物を表2に示した配合にして（D）成分の第1架橋剤としてn-ブチル-4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシバレリネート1.1重量部と第2架橋剤としてジ-α-ジクミルパーオキサイド1.5重量部、（E）成分の第1発泡剤としてN,N'-ジニトロペンタメチレンテトラミン1.0重量部及びその助剤として尿素系助剤を4.0重量部、第2発泡剤としてジアゾカルボンアミドを5.0重量部、その助剤として酸化鉛を0.2重量部、更に滑剤としてステアリン酸を0.2重量部を加えて混合物を110℃に設定したニーダーにて混合し135℃に設定した1次金型内に充填して80kg/cm<sup>2</sup>

の圧力で40分間加熱し中間発泡体を得た。次いで170℃に設定した2次金型内に配置し常圧下で30分加熱して発泡膨張させた後、冷却し最終発泡体を得た。仕込み条件と得られた発泡体の性質を表2に示した。

【0033】〔比較例1〕参考例1のポリアミド繊維強化樹脂組成物を配合しなかった以外は実施例1の（A）成分のみ表2の通り配合して実施例1と同様に結果を表2に示した。

〔比較例2〕参考例1のポリアミド繊維強化樹脂組成物と（A）成分の低密度ポリエチレン（宇部興産社製、L719、融点107℃、MFI=7.0）を各50重量部とした以外は実施例1と同様に配合して結果を表2に示した。

【0034】

【表1】

| 成 分 (重量部)   | 参考例 1 | 参考例 2 |
|-------------|-------|-------|
| (A) 成分 LDPE | 40    | 20    |
| PP          |       | 20    |
| (B) 成分 EPDM | 40    | 40    |
| (C) 成分 PA6  | 20    | 20    |
| 平均繊維径 μm    | 0.4   | 0.6   |

【0035】

【表2】

| 成 分 (重量部)                    | 比較例 |     |     |     |     |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|                              | 1   | 2   | 3   | 1   | 2   |
| 参考例 1                        | 10  | 20  | 30  |     | 50  |
| (A) 成分 LDPE                  | 90  | 80  | 70  | 100 | 50  |
| (A)                          | 94  | 88  | 82  | 100 | 70  |
| 成分組成 (%) (B)                 | 4   | 8   | 12  |     | 20  |
| (C)                          | 2   | 4   | 6   |     | 10  |
| 発泡倍率 (倍)                     | 30  | 30  | 30  | 30  | 30  |
| 気泡径 (μm)                     | 340 | 320 | 310 | 370 | 300 |
| 25%圧縮応力(kg/cm <sup>2</sup> ) | 1.0 | 1.2 | 1.4 | 0.6 | 2.1 |
| 破壊割合                         | 0   | 0   | 0   | 0   | 0.1 |

【0036】〔実施例4～5〕（A）成分として低密度ポリエチレン（宇部興産社製、B128、融点112℃、MFI=1.0）と参考例2で得られたポリアミド繊維強化樹脂組成物を表3の示す通り配合して（D）架橋剤ジ-α-ジクミルパーオキサイド0.8重量部、（E）発泡剤としてジアゾカルボンアミドを10重量部

を110℃で混練して170℃に設定したTダイを備えた単軸押出機でフィルムで押し出した。得られたフィルムを8Mradの電子線を照射してその後220～240℃の塩浴に侵浸して加熱・発泡した。水洗して発泡シートを得た。結果を表3に示した。

【0037】〔比較例3〕参考例2の（A）成分のポリ

アミド繊維強化樹脂組成物を用いなかった他は実施例4と同様にしてフィルムを得た。結果を表3に示した。

【0038】〔比較例4〕参考例2のポリアミド繊維強化樹脂組成物50重量部と(A)成分として低密度ポリエチレン(宇部興産社製, B128, 融点112℃, MFI=1.0)50重量部を用いた以外は実施例4と同様にしてフィルムを得た。結果を表3に示した。

【0039】〔実施例6〕(A)成分として低密度ポリエチレンに代えてポリプロピレン(グランドポリマー社

製, J105W, 融点166℃, MFI=9.0)90重量部と参考例2のポリアミド繊維強化樹脂組成物10重量部を用い(D)成分の架橋剤としてジ- $\alpha$ -ジキミルパーオキサイド1.2重量部, 架橋助剤としてジビニルベンゼン4重量部を用いた以外は実施例4と同様に行った。結果を表3に示した。

【0040】

【表3】

| 成 分 (重量部)                                    | 実施例  |     |      | 比較例 |     |
|--|------|-----|------|-----|-----|
|  | 4    | 5   | 6    | 3   | 4   |
| 参考例2   | 8    | 15  | 10   | 0   | 50  |
| (A) 成分 LDPE                                  | 92   | 85  |      | 100 | 50  |
| PP   |      |     | 90   |     |     |
| (A)  | 95.2 | 91  | 94   | 100 | 70  |
| 成分組成 (%) (B)                                 | 3.2  | 6   | 4    |     | 20  |
| (C)  | 1.6  | 3   | 2    |     | 10  |
| 気泡径 ( $\mu\text{m}$ )                        | 40   | 28  | 20   | 40  | 20  |
| 密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3 \times 10^{-3}$ ) | 33   | 34  | 33   | 33  | 35  |
| 引張強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )             | 5.0  | 3.1 | 11.2 | 2.7 | 2.5 |
| 伸び (%)                                       | 100  | 90  | 260  | 110 | 95  |
| 25%圧縮弾性率 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )         | 0.4  | 0.8 | 1.0  | 0.3 | 1.7 |
| 永久歪み (%)                                     | 7    | 11  | 8    | 10  | 15  |

【0041】

【発明の効果】本発明のポリアミド繊維強化ポリオレフィン系発泡性組成物は密度が大きくなり微細な繊維とマトリックスが界面で結合しているため細かい均一な気泡

が生成して機械的性質は圧縮弾性率が高く永久歪みが少ない。また高温での耐圧性が高いため後処理工程で熱や圧力で変形することがない発泡フィルムや発泡ブロック体を形成することが可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C08L 21:00)

識別記号

F I